

L6: Entry 11 of 13

File: DWPI

Jan 10, 2003

DERWENT-ACC-NO: 2003-461505

DERWENT-WEEK: 200368

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: High ionic conductive solid electrolyte for electrochemical system, has complex of silicic acid compound containing water and polyvinyl alcohol

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

NIPPON KODOSHI KOGYO KK

NIKON

PRIORITY-DATA: 2001JP-0189906 (June 22, 2001)**PATENT-FAMILY:**

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> <u>JP 2003007133 A</u>	January 10, 2003		012	H01B001/06

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP2003007133A	June 22, 2001	2001JP-0189906	

INT-CL (IPC): C08K 3/34; C08L 29/04; G02F 1/15; H01B 1/06; H01M 6/22; H01M 8/02; H01M 10/26

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2003007133A**BASIC-ABSTRACT:**

NOVELTY - The high ionic conductive solid electrolyte contains complex of silicic acid compound containing water and polyvinyl alcohol.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for the electrochemical system.

USE - For electrochemical system using fuel-cell, steam pump, dehumidifier, air-conditioning-machine device, electrochromic device, electrolysis hydrogen peroxide manufacturing apparatus, humidity sensor, hydrogen sensor, primary battery, second battery, optical switch system or battery using polyvalent metal.

ADVANTAGE - Manufacture of the solid electrolyte is inexpensive and easier. Polyvinyl alcohol and silicic acid compounds are water resistant but provides high ionic conductivity by absorbing water. Water in the complex increases the diffusion rate of a proton or a hydroxide ion.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: HIGH ION CONDUCTING SOLID ELECTROLYTIC ELECTROCHEMICAL SYSTEM COMPLEX SILICIC ACID COMPOUND CONTAIN WATER POLYVINYL ALCOHOL

DERWENT-CLASS: A85 L03 P81 X16**CPI-CODES:** A10-E09B; A12-E01; A12-M02; L03-E01C3;**EPI-CODES:** X16-J01; X16-J08;

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-7133

(P2003-7133A)

(43)公開日 平成15年1月10日 (2003.1.10)

(51)Int.Cl.*

H 01 B 1/06
C 08 K 3/34
C 08 L 29/04
G 02 F 1/15
H 01 M 6/22

識別記号

F I

H 01 B 1/06
C 08 K 3/34
C 08 L 29/04
G 02 F 1/15
H 01 M 6/22

コード(参考)

A 2K001
4J002
A 5G301
5H024
B 5H026

審査請求 未請求 請求項の数16 OL (全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2001-189906(P2001-189906)

(71)出願人 390032230

ニッポン高度紙工業株式会社
高知県吾川郡春野町弘岡上648番地

(72)発明者 澤 春夫

高知県吾川郡春野町弘岡上648番地 ニッ
ポン高度紙工業株式会社内

(74)代理人 100085648

弁理士 田中 幹人

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高イオン伝導性固体電解質及び該固体電解質を使用した電気化学システム

(57)【要約】

【課題】 吸水性と耐水性を両立させた有機無機複合化
合物を利用した低価格な高イオン伝導性固体電解質と、
該高イオン伝導性固体電解質を用いた電気化学システム
を提供することを目的とする。

【解決手段】 水を内包した珪酸化合物とポリビニルアルコールの複合化合物からなる高イオン伝導性固体電解質、及び珪酸のアルカリ金属塩とポリビニルアルコールを溶解した水溶液に酸を加えてpH8以下になるように中和し、溶媒としての水を除去してから、不要塩を除去して得られる珪酸化合物とポリビニルアルコール及び水からなる複合化合物である高イオン伝導性固体電解質と、この高イオン伝導性固体電解質を用いた各種の電気化学システムを提供する。原料水溶液はリン酸、ホウ酸、アルミン酸から選択された少なくとも1種類のアルカリ金属塩を含み、生成した複合化合物がリン酸化合物、ホウ酸化合物、アルミン酸化合物の少なくとも1種類の化合物を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水を内包した珪酸化合物とポリビニルアルコールの複合化合物からなることを特徴とする高イオン伝導性固体電解質。

【請求項2】 硅酸のアルカリ金属塩とポリビニルアルコールを溶解した水溶液に酸を加えてpH8以下になるように中和し、溶媒としての水を除去した後、不要塩を除去して得られる硅酸化合物とポリビニルアルコール及び水からなる複合化合物であることを特徴とする高イオン伝導性固体電解質。

【請求項3】 不要塩を除去する前あるいは後に100°C以上の温度で加熱する処理を施す請求項2に記載の高イオン伝導性固体電解質。

【請求項4】 原料水溶液がリン酸、ホウ酸、アルミン酸から選択された少なくとも1種類のアルカリ金属塩を含み、生成した複合化合物がリン酸化合物、ホウ酸化合物、アルミン酸化合物の少なくとも1種類のアルカリ化合物を含む請求項2又は3に記載の高イオン伝導性固体電解質。

【請求項5】 硅酸化合物を SiO_2 として換算した重量／ポリビニルアルコール重量比が0.03～3の間にある請求項2、3又は4に記載の高イオン伝導性固体電解質。

【請求項6】 硅酸化合物を SiO_2 として換算した重量／ポリビニルアルコール重量比が0.03～0.2の間にある請求項2、3又は4に記載の高イオン伝導性固体電解質。

【請求項7】 P_2O_5 として換算したリン酸化合物重量のポリビニルアルコールに対する重量比を0.035以上にした請求項3、4、5又は6に記載の高イオン伝導性固体電解質。

【請求項8】 硅酸のアルカリ金属塩とポリビニルアルコールなどからなる原料水溶液に加える酸として、塩酸、硫酸、リン酸、ホウ酸から選択した少なくとも1種類の酸を用いた請求項2、3、4、5、6又は7に記載の高イオン伝導性固体電解質

【請求項9】 硅酸化合物とポリビニルアルコールなどからなる複合化合物を塩酸、硫酸、リン酸から選択した少なくとも1種類の酸溶液中に浸漬処理する請求項2, 3, 4, 5, 6, 7又は8に記載の高イオン伝導性固体電解質。

【請求項10】 浸漬処理する酸溶液が30重量%以上のリン酸を含有する請求項9に記載の高イオン伝導性固体電解質。

【請求項11】 硅酸化合物とポリビニルアルコールな*



【0003】負極に供給される燃料がメタノール等の水素以外のものを用いる燃料電池もあるが、この場合でも燃焼ガス中の二酸化炭素を吸収するための吸収材

燃料が負極で電気化学的に酸化されてプロトンを放出す※50

* どちらなる複合化合物を、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムから選択された少なくとも1種類の溶液中に浸漬してから塩酸、硫酸、リン酸から選択した少なくとも1種類の酸溶液中に浸漬処理する請求項2、3、4、

5, 6, 7又は8に記載の高イオン伝導性固体電解質。
【請求項12】 硅酸化合物とポリビニルアルコールなどからなる複合化合物を、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムから選択された少なくとも1種類の溶液中に浸漬処理する請求項2, 3, 4, 5, 6, 7又は8に記載

10 の高イオン伝導性固体電解質。

【請求項13】 ポリビニルアルコールの略90重量%以下の平均分子量が26,000以下である請求項2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11又は12に記載の高イオン伝導性固体電解質。

【請求項14】 ポリビニルアルコールの略50重量%以下をポリエチレングリコールに置き換えた請求項2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12又は13に記載の高イオン伝導性固体電解質。

【請求項15】 請求項1～14のいずれかに記載の高
20 イオン伝導性固体電解質を使用した電気化学システム。

【請求項16】 上記電気化学システムが、燃料電池、
スチームポンプ、除湿機、空調機器、エレクトロクロミックデバイス、電気分解型水素生成装置、電解過酸化水素製造装置、湿度センサ、水素センサ、一次電池、二次電池、光スイッチシステムあるいは多価金属を用いた新たな電池システムである請求項15に記載の高イオン伝導性固体電解質を使用した電気化学システム。

【発明の詳細な説明】

{0001}

30 【発明の属する技術分野】本発明は燃料電池等に適用可能なプロトン（水素イオン）高伝導性固体電解質あるいは水酸化物イオン高伝導性固体電解質と、該高イオン伝導性固体電解質を使用した燃料電池その他の電気化学システムに関するものである。

【0002】

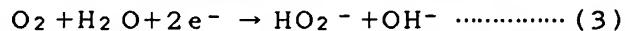
【従来の技術】従来からプロトン伝導性固体電解質を用いた電気化学システムとして、燃料電池、電気分解型水素生成装置、除湿器などが実用化されているが、例えば固体高分子型燃料電池は、下記の(1)式に示したよう

40 に負極に供給される水素の電気化学的酸化反応、(2) 式に示したように正極に供給される酸素の電気化学的還元反応及びその間の電解質中のプロトン移動からなる反応によって電流が流れ、電気エネルギーが取り出される。

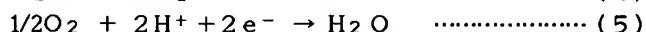
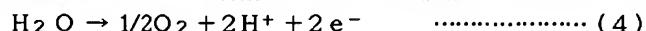
※る反応は同様に行われており、プロトン伝導性固体電解質を利用して作動させることができる。

【0004】電気分解型水素生成装置は燃料電池における

る前記(1)式と(2)式の反応とは逆の反応で水素を生成するものであって、水と電力だけでオンサイトに純度の高い水素が得られるので、水素ボンベが不要になるという利点がある。また、固体電解質の利用によって電解質を含まない真水を導入するだけで容易に電気分解を*



【0005】除湿器は燃料電池や水素生成装置と同様にプロトン伝導性固体電解質膜を正負両極で挟む構造であり、正負両極間に電圧を印加すると、正極では下記の(4)式の反応によって水が酸素とプロトンに分解さ

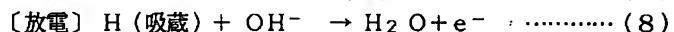
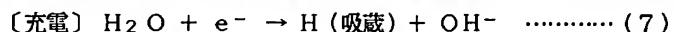


【0006】電気分解型水素生成装置と同様な動作原理によって水を分解して除湿することも可能であり、水分蒸発冷風機と組み合わせた空調機も提案されている(平成12年電気学会全国大会講演論文集, P3373(2000)を参照)。

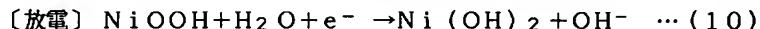
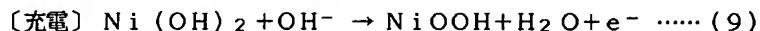
【0007】上記により実用化されているシステムは何れも固体電解質としてナフィオン膜(Nafion)に代表されるパーカルオロスルホン酸系イオン交換膜が用いられている。また、各種センサ、エレクトロクロミックデバイスなども本質的には上記と同様な動作原理に基づくシステムであり、正極、負極の異なる2種の酸化還元対間の電解質中をプロトンが移動することによって作動するので、プロトン伝導性固体電解質を用いることができる。現在ではこれらプロトン伝導性固体電解質を用いたシステムの実証研究も行われている。★



【0010】その外にも原理的にプロトン伝導性固体電解質を利用して作動する電気化学システムとして、一次電池、二次電池、光スイッチ等が挙げられる。例えば二次電池としてのニッケル水素電池は、負極に水素吸蔵合

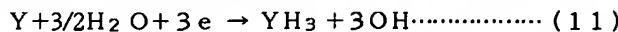


【0011】正極では下記の(9)式(10)式に示したように水酸化ニッケルの電気化学的酸化還元反応が起◆



この電池の充放電反応は電解質中をプロトンもしくは水酸化物イオンが移動することによって成立し、原理的にプロトン伝導性固体電解質を利用することができますが、従来は固体電解質ではないアルカリ電解液が用いられている。

【0012】光スイッチとしては例えばイットリウムを負極に使用したものが提案されている(J.Electrochem.*



【0013】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、プロトン伝導性固体電解質を用いた電気化学システムとして従来から実用化されている前記燃料電池、電気分解型水素

*行うことができる。製紙業の分野においては同様なシステムによって漂白用の過酸化水素を下記の(3)式を用いた電解法によりオンサイトに製造する試みもなされている(電気化学, 69, No.3, 154-159(2001)を参照)。

※れ、固体電解質を通じて負極に移動したプロトンが

(5)式の反応によって再び空気中の酸素と結合して水に戻り、これらの反応の結果として正極側から負極側に水が移動したことによって正極側で除湿される。※10

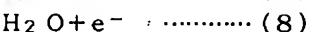


★【0008】水素センサは水素濃度による電極電位の変化を利用するものであり、電解質材料としては例えばボリビニルアルコールを主体とした固体電解質などが提案されている(Sensors and Actuators, 11, 377-386(1987)を参照)。また電極電位の変化あるいはイオン伝導度の変化を利用して湿度センサに応用することも可能である。

20 【0009】エレクトロクロミックデバイスは例えば負極に WO_3 等を用いて電場をかけると下記の(6)式の反応によって発色することを利用しており、表示デバイスや遮光ガラスへの用途が考えられている。このシステムにおいては固体電解質として無機化合物である $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ などが提案されている(Bull.Chem.Soc.Jpn., 60, 747-752(1987))を参照。



☆金、正極に水酸化ニッケル、電解液としてアルカリ電解液を用いており、下記の(7)式(8)式に示したように充放電時に負極ではプロトンの電気化学的酸化還元と水素吸蔵合金への水素の吸蔵が起こる。



◆きる。

*Soc., Vol. 143, No. 10, 3348-3353(1996)を参照)。

電場をかけることによってイットリウムが下記の(11)式のように水素化されて光を透過するので、光の透過と不透過を電場により切り替えることができる。このシステムも原理的にはプロトン伝導性固体電解質を利用することができますが、従来はアルカリ電解液が用いられている。

※生成装置、除湿器などに用いられているパーカルオロスルホン酸系の電解質は、主として製造工程の複雑さに起因して高価格であるという問題がある。これらの電解質の量産効率によってある程度の低価格化が期待されるも

のの限界があり、安価な代替材の出現が希求されているのが現状である。

【0014】ところで、常温作動型のプロトン伝導性固体電解質は、固体に含有される水の作用によってプロトンが高速に運搬されるため、代替材にも十分な吸水性が要求される。特に多くは湿潤環境によって使用されるため、耐水性をも兼ね備えなければならない。従来のパーカルオロスルホン酸系の電解質では親水性の高いスルホン酸基周辺に吸収された水がイオンを高速に運搬し、ポリフルオロエチレン骨格部分が耐水性、化学的安定性、高温耐久性などを維持する役割を果たしている。

【0015】親水性が高くて安価な炭化水素系高分子材料の1例として前記ポリビニルアルコールがあり、リン酸を混合してプロトン伝導性を持たせた材料が水素センサなどの用途として利用可能である。この例ではポリビニルアルコールの高い吸水性によって高速なプロトンの移動が可能であるが、ポリビニルアルコールは水に溶解性があるため、湿潤環境での材料安定性が低いという難点がある。

【0016】他の親水性が高くて耐水性のある材料として無機含水化合物が挙げられる。例えばゾルゲル製法による $P_2O_5 - ZrO_2 - SiO_2$ 含水ガラスは多量の水を吸収することによって高いプロトン伝導性を示し、水にも溶解することがないという特徴があり、無機化合物特有の高温安定性が高いというメリットがある (J. Electrochem. Soc., Vol. 144, No. 6, 2175-2178 (1997) を参照)。

【0017】しかしながら、これらの含水化合物の共通の弱点は脆い点にあり、特に固体電解質の用途において要求される薄膜加工が困難であるという問題点がある。更にゾルゲル製法は高価な金属アルコキシドを原料としており、アルコール等の有機溶媒を用いて製造されることから設備的にも低コスト化が難しいという問題もある。エレクトロクロミックデバイスで試されている前記 $Sn(HPO_4) \cdot H_2O$ なども粉末を塗布するような加工は可能であるが、燃料電池その他の用途で必要とするガス拡散抑制機能と高い強度を持つ膜に加工することは困難である。

【0018】これら親水性有機高分子及び無機化合物の欠点を克服する方法として両者を複合化する手段が考えられる。例えば特開2000-90946号においては珪素化合物とポリエチレンオキシドをナノレベルで化学結合させたプロトン伝導性材料が提案されている。ポリエチレンオキシドはポリビニルアルコールと同様に安価で親水性の高い有機高分子であるが、単独では水に溶解する。しかしゾルゲル製法によって珪素化合物と複合化することによって耐水性を持たせることができて高温強度の良好な材料が得られるものとされている。但し複合材料をゾルゲル製法以外の方法で得ることが難しく、それ以外の方法は開示されていない。従って原料あるいは

製造コストの低減化効果が低いという問題がある。また、特開2001-35509号においても無機有機複合材料によるイオン伝導性材料が提案されているが、製造方法としては珪素化合物とポリエチレンオキシドのゾルゲル製法による複合化法しか開示されていない。

【0019】上記従来の固体電解質は何れも酸性であり、電極その他のシステム構成材料として使用できる素材が貴金属など耐酸性のものに限定され、システム全体としても低コスト化が困難であるという難点がある。固体電解質が酸性であることは電極、活物質の劣化作用によって一次電池、二次電池、光スイッチなど一部の用途への適用を難しくしているという問題もある。一方でこれら一次電池及び二次電池等で従来使用されているアルカリ性液状電解質は液漏れの心配があるという難点を有している。

【0020】そこで本発明は上記のイオン伝導性固体電解質が有している問題点を解決して、吸水性と耐水性を両立させた有機無機複合化合物を利用した低価格な高イオン伝導性固体電解質と、該高イオン伝導性固体電解質を用いた各種電気化学システムを提供することを目的とするものである。

【0021】

【課題を解決するための手段】本発明は上記目的を達成するために、水を内包した珪酸化合物とポリビニルアルコールの複合化合物からなる高イオン伝導性固体電解質、及び珪酸のアルカリ金属塩とポリビニルアルコールを溶解した水溶液に酸を加えてpH8以下になるように中和し、溶媒としての水を除去した後、加熱する工程および不要塩を除去することによって得られる珪酸化合物とポリビニルアルコール及び水からなる複合化合物である高イオン伝導性固体電解質と、この高イオン伝導性固体電解質を用いた各種の電気化学システムを提供する。

【0022】原料水溶液はリン酸、ホウ酸、アルミン酸から選択された少なくとも1種類のアルカリ金属塩を含み、生成した複合化合物がリン酸化合物、ホウ酸化合物、アルミン酸化合物の少なくとも1種類のアルカリ化合物を含んでいる。そして珪酸化合物を SiO_2 として換算した重量/ポリビニルアルコール重量比が0.03～3の間にあり、 P_2O_5 として換算したリン酸化合物重量のポリビニルアルコールに対する重量比を0.035以上にしてある。

【0023】珪酸のアルカリ金属塩とポリビニルアルコールなどからなる原料水溶液に加える酸として、塩酸、硫酸、リン酸、ホウ酸から選択した少なくとも1種類の酸を用いる。また、珪酸化合物とポリビニルアルコールなどからなる複合化合物を塩酸、硫酸、リン酸から選択した少なくとも1種類の酸溶液中に浸漬処理する。この浸漬処理する酸溶液は30重量%以上のリン酸を含有している。

【0024】珪酸化合物とポリビニルアルコールなどからなる複合化合物を水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムから選択した少なくとも1種類のアルカリ溶液中に浸漬処理する。珪酸化合物とポリビニルアルコールなどからなる複合化合物を、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムから選択された少なくとも1種類の溶液中に浸漬してから塩酸、硫酸、リン酸から選択した少なくとも1種類の酸溶液中に浸漬処理して高イオン伝導性固体電解質を得ている。上記ポリビニルアルコールの略90重量%以下の平均分子量は26,000以下であり、ポリビニルアルコールの略50重量%以下をポリエチレングリコールに置き換えてよい。

【0025】電気化学システムとして、燃料電池、スマートポンプ、除湿機、空調機器、エレクトロクロミックデバイス、電気分解型水素生成装置、電解過酸化水素製造装置、湿度センサ、水素センサ、一次電池、二次電池、光スイッチシステムあるいは多価金属を用いた新たな電池システムに適用可能である。

【0026】かかる高イオン伝導性固体電解質及び該固体電解質を使用した電気化学システムによれば、ポリビニルアルコールの共存する水溶液中で珪酸塩を中和するという簡単な工程を行うことによって高イオン伝導性固体電解質が作成可能であり、上記中和反応およびその後の加熱処理によってシリカの縮合反応が起きてポリビニルアルコールとの間でミクロレベルの絡み合いが発生して複合化することが可能となる。ポリビニルアルコール及び珪酸化合物は親水性であるため、両者の複合化合物は多量の水を内包する能力を持ち、この内包水がプロトンあるいは水酸化物イオンの高速拡散の媒体となる。

【0027】ポリビニルアルコールと珪酸化合物は水素結合あるいは脱水縮合によって強固に結びついており、親水性であるにも関わらず熱水中で溶解せず、高温温潤環境下でも安定な物性を保つことができる。更にリン酸化合物、ホウ酸化合物、アルミン酸化合物は複合化合物吸水量を増加させる他、プロトンあるいは水酸化物イオンの遊離を促し、イオン拡散を促進する作用があり、イオン伝導性を高めることができる。また、シリカそのものもアルカリ型化によって強いアルカリ性を示すため、アルカリ型においても高いイオン伝導性が得られる。

【0028】

【発明の実施の形態】以下本発明にかかる高イオン伝導性固体電解質及び該固体電解質を使用した電気化学システムの具体的な実施形態を説明する。本発明は水溶液中で製造されるポリビニルアルコールと珪酸化合物のミクロレベルでの複合化合物を基本としており、安価で高いイオン伝導性を示し、十分な耐水性を有するプロトンあるいは水酸化物イオン伝導性固体電解質と、該固体電解質を使用した電気化学システムを提供することを基本手段としている。

【0029】本発明では珪酸のアルカリ金属塩とポリビニルアルコールを溶解した水溶液に酸を加えてpH8以下になるように中和し、溶媒としての水を除去した後、100°C以上の温度で加熱する工程と不要塩を除去する工程を行うことにより、珪酸化合物とポリビニルアルコール及び水からなる複合化合物、具体的には水を内包した珪酸化合物とポリビニルアルコールの複合化合物を得て固体電解質を作成したことが特徴となっている。

【0030】以下に本発明の具体的な実施形態例を説明する。尚、本願発明はこれら実施形態例の記載内容に限定されるものではない。

【0031】【実施例1】電解質膜を作成するため、まず平均分子量が120,000~190,000のポリビニルアルコールの2重量%水溶液80ccに所定量の珪酸ナトリウム及び必要により所定量の第3リン酸ナトリウムを溶解して原料水溶液とし、この原料水溶液を搅拌しながら1.2M濃度の塩酸を水溶液のpHが2~3になるまで滴下して中和した。その後水溶液を直径90mmのシャーレ2個に注ぎ、50°Cで乾燥することによって溶媒の水を除去した。乾燥後にシャーレ上に残った膜を剥がして真空オーブン中で130°C、3時間の加熱処理を行い、70~100°Cの熱水中で十分に洗浄した。

【0032】このようにして作成した試料は表1の試料No.1, 11, 15, 21, 23, 25, 30, 34であって珪酸化合物量、リン酸、化合物量は表中にそれぞれSiO₂, P₂O₅、重量に換算し、ポリビニルアルコールに対する重量比の形で示した。

【0033】

【表1】

9
ポリビニルアルコール/シリカ複合電解質膜のイオン伝導度

10

試料 No.	ポリビニルア ルコールに対 する珪酸化合 物重量比	ポリビニルアル コールに対する 添加物の重量比	加えた酸の 種類	処理	イオン伝導度 (S/cm)
1	0.033	(P) 0.025	C	—	3.3×10^{-6}
2	0.033	(P) 0.025	S	—	1.8×10^{-6}
3	0.033	(P) 0.025	C+P	—	7.1×10^{-6}
4	0.033	(P) 0.025	S+P	—	5.3×10^{-6}
5	0.033	(P) 0.025	C+P	P	5.8×10^{-6}
6	0.032	(P) 0.035	C+P	—	1.0×10^{-6}
7	0.032	(P) 0.035	C+P	P	5.9×10^{-4}
8	0.032	(HP) 0.035	C+P	P	4.4×10^{-4}
9	0.032	(P) 0.044	C+P	—	2.6×10^{-6}
10	0.033	(P) 0.044	C+P	P	1.5×10^{-3}
11	0.066	—	C	—	5.1×10^{-7}
12	0.066	—	C	P	3.6×10^{-6}
13	0.066	—	C	N	1.5×10^{-6}
14	0.066	—	C	K	9.6×10^{-7}
15	0.065	(P) 0.038	C	—	1.1×10^{-6}
16	0.065	(P) 0.038	C	P	9.8×10^{-5}
17	0.065	(P) 0.038	C	P+C	6.7×10^{-6}
18	0.065	(P) 0.038	C	C	3.0×10^{-6}
19	0.065	(B) 0.010	C	—	1.0×10^{-6}
20	0.065	(B) 0.010	C	N	1.0×10^{-5}
21	0.103	(P) 0.013	C	—	1.2×10^{-6}
22	0.103	(P) 0.013	C	P	1.1×10^{-5}
23	0.102	(P) 0.026	C	—	4.1×10^{-7}
24	0.102	(P) 0.026	C	P	9.8×10^{-6}
25	0.131	(P) 0.018	C	—	2.7×10^{-7}
26	0.131	(P) 0.018	C	P	1.2×10^{-5}
27	0.131	(P) 0.018	C	N→P	4.0×10^{-5}
28	0.131	(B) 0.006	C	—	6.1×10^{-7}
29	0.131	(A) 0.019	C	—	3.0×10^{-7}
30	0.136	—	C	—	1.9×10^{-7}
31	0.136	—	C	P	2.9×10^{-6}
32	0.136	—	C	N	8.6×10^{-6}
33	0.136	—	C	K	3.5×10^{-6}
34	0.209	—	C	—	1.0×10^{-8}

【0034】ポリビニルアルコールに対して SiO_2 換算重量比 0.03 以上の珪酸化合物を複合化しているこれらの試料は何れも 70°C 以上の熱水中で 1 時間洗浄しても溶解せず、耐水性に優れている。比較のため珪酸化合物を含まないポリビニルアルコールのみの試料も同様な方法で成膜してみたが、熱水中ですぐに溶解してしまう耐水性の低いものしかできなかった。これらの結果からわかるとおり珪酸化合物との複合化はポリビニルアルコールの耐水性を顕著に向上させる。

【0035】一方、ポリビニルアルコールに対して珪酸化合物を SiO_2 換算重量比で 3 以上加えてみたところ非常に脆くなり、強度の高い膜が得られなかった。従ってポリビニルアルコールに対する SiO_2 換算の珪酸化*

* 合物重量比は 0.03 ～ 3 であることが必要である。

【0036】比較のため上記の作成過程において中和後の水溶液の pH を 8 より高い値にした試料膜を作製したところ、試料は熱水中で洗浄する際に溶解してしまい、複合化による耐水効果が発現されなかった。従って複合化による耐水効果を十分に発現させるためには中和後の pH を 8 以下にする必要がある。

【0037】作成した試料膜のイオン伝導度の測定は以下の方法により行った。先ず試料膜を直径 30 mm の円形に切り抜き、直径 28 mm の 2 枚の白金円板と、該白金円板の外側に配置した真ちゅうの円板で挟み、更に絶縁されたクリップで挟み込んで固定する。真ちゅうの円板に取り付けたリード線に LCR メータを使って電圧 1

0 mVの交流電圧を周波数5 MHzから50 Hzまで変えながら印加し、電流と位相角の応答を測定した。イオン伝導度は一般的に行われている Cole-Coleプロットの半円の直径から求めた。尚、この測定は試料を恒温恒湿槽の中に入れて温度50°C、相対湿度90%に制御しながら行った。イオン伝導度の測定結果は表1中に記載している。

【0038】これらの試料はプロトンサイトのより完全なプロトン化あるいはアルカリ化の操作を行っていなくて多くのものが $10^{-7} \sim 10^{-6}$ の比較的高いイオン伝導度を示した。しかし珪酸化合物量の増加とともにイオン伝導度が低下する傾向があり、SiO₂換算の珪酸化合物重量の対ポリビニルアルコール比が0.2を超えた場合には、試料N○34のように 10^{-8} オーダーのきわめて低いイオン伝導度しか示さなかった。従ってSiO₂換算の珪酸化合物重量の対ポリビニルアルコール比は0.03~0.2にすることが好ましい。

【0039】上記の製法において原料水溶液中にリン酸ナトリウムの代わりにホウ酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウムを添加した結果を表1の試料N○19, 28, 29に示した。なお、表の「ポリビニルアルコールに対する添加物の重量比」欄において記号(B)はホウ酸塩の添加、記号(A)はアルミン酸塩の添加を意味しており、ホウ酸、アルミン酸化合物量は表中にそれぞれB₂O₃, A₁₂O₃重量に換算し、ポリビニルアルコールに対する重量比の形で示している。これら結果からホウ酸化合物の添加、アルミン酸化合物の添加はリン酸化合物の添加と同様またはそれ以上のイオン伝導度を示した。

【0040】上記の製法において、中和時に添加する酸が塩酸ではなく、0.6 M濃度の硫酸を用いた場合の結果を表1の試料N○2に、1.2 M濃度の塩酸か0.6 M濃度の硫酸を添加し pH 3まで中和した後、pH 2になるまで8.5重量%のリン酸水溶液を添加した場合の結果を表1の試料N○3, 4にそれぞれ示した。なお、表の「えた酸の種類」の欄の記号Cは塩酸、記号C+Pは塩酸+リン酸、記号Sは硫酸、記号S+Pは硫酸+リン酸を添加したことを意味する。これら結果からわかるように、添加する酸として硫酸を用いた場合、塩酸を用いた場合よりもイオン伝導度は少し低下するが、その差は大きいものではない。また、塩酸あるいは硫酸をリン酸と合わせて用いた場合には少し高いイオン伝導度を示す。

【0041】〔実施例2〕上記実施例1の方法で作成した電解質膜についてプロトン化を促進する目的で酸浸漬処理を行った。電解質膜を1.2 M濃度の塩酸に常温で5時間浸漬し、その後十分に水洗いした試料の結果を表1の試料N○18に、8.5重量%の濃リン酸溶液に浸漬処理した試料の結果を試料N○5, 7, 8, 10, 12, 16, 22, 24, 26, 31に、30重量%の濃

リン酸を含む1.2 M濃度の塩酸に浸漬処理した試料の結果を試料N○17に、濃リン酸浸漬処理を施す前に5 M濃度の水酸化ナトリウム溶液に1時間浸漬する処理を施した試料の結果を試料N○27に示した。なお、表の「処理」欄の記号Cは1.2 M濃度塩酸浸漬処理を、記号Pは8.5重量%リン酸浸漬処理を、記号P+Cは30重量%リン酸を含む1.2 M濃度塩酸浸漬処理を、記号N→Pは水酸化ナトリウム溶液浸漬後濃リン酸に浸漬する処理を夫々意味している。これらの結果からわかるとおり、塩酸浸漬処理によってイオン伝導度は向上し、濃リン酸浸漬処理によってイオン伝導度の向上が更に顕著となる。更に30重量%リン酸を含む1.2 M濃度塩酸の浸漬処理によても濃リン酸処理に近い結果が得られる。また、酸浸漬処理を施す前にアルカリ溶液浸漬処理を行なうことによってイオン伝導度の向上効果が大きくなることが確認された。

【0042】試料N○3, 5, 6, 7, 9, 10のように酸浸漬処理の効果はリン酸化合物添加量が多いほど効果的であり、特にポリビニルアルコール重量に対するP₂O₅に換算したリン酸化合物の重量比が0.035以上の電解質膜では $10^{-3} \sim 10^{-4}$ の高いイオン伝導性を示した。

【0043】酸浸漬処理とは逆にアルカリ型化を促進するため、5 M濃度水酸化ナトリウム及び5 M濃度水酸化カリウム溶液に浸漬する処理を行なった結果を表1の試料N○13, 14, 20, 32, 33に示した。なお、表の「処理」欄の記号Nは5 M濃度水酸化ナトリウム溶液浸漬処理を、記号Kは5 M濃度水酸化カリウム浸漬処理を意味している。これらの結果ではアルカリ浸漬処理においても大きなイオン伝導度の向上効果が認められ、アルカリ型電解質膜としても機能することが判明した。なお、アルカリ型においても酸型と同レベルのイオン伝導度性を示すことから、アルカリ型においてもアルカリ金属イオンの拡散よりも、酸型同様水分子を媒介としたプロトンの高速イオン拡散が主に行なわれていると考えられる。なお、試料N○20に示されているとおり、電解質がホウ酸化合物を含んでいる方がアルカリ浸漬処理によるイオン伝導度の向上効果が大きく、アルカリ型において高いイオン伝導度が得られる。

【0044】リン酸化合物を含む電解質膜の場合は原料水溶液として第3リン酸ナトリウムのかわりに第2リン酸ナトリウムを用いた場合の結果を表1の試料N○8に示した。なお、表の「ポリビニルアルコールに対する添加物の重量比」欄において記号(H.P.)は第2リン酸塩の使用、記号(P)は第3リン酸塩の使用を意味している。この結果からわかるとおり、第2リン酸塩を用いると第3リン酸塩を用いた場合よりもイオン伝導がやや低下するが大きな差異はない。

【0045】〔実施例3〕電解質膜作成工程における熱処理条件を変えた例を以下に示す。ポリビニルアルコ

ルに対する珪酸化合物重量比及びリン酸化合物重量比が
夫々 0.065, 0.038 の組成の電解質膜について
実施例 1 の製法の加熱処理条件のみ変えた試料を作成し
た。表 2 はポリビニルアルコール/シリカ複合電解質膜*

ポリビニルアルコール/シリカ複合電解質膜のイオン伝導度に対する
加熱処理条件の影響

試料 No.	加熱処理条件	イオン伝導度 (S/cm)
15	真空中, 130°C, 3時間	1.1×10^{-6}
35	真空中, 100°C, 3時間	1.7×10^{-6}
36	空気中, 130°C, 3時間	6.2×10^{-7}

【0047】表 2 によれば、試料 N° 35 のように実施例 1 と同じ真空中の加熱において、温度を 130°C から 100°C に下げて 3 時間加熱処理してもイオン伝導度はほとんど変化しなかった。また、試料 N° 36 のように実施例 1 と同じ 130°C で空気中 3 時間の加熱処理を行った場合には、少しいオン伝導度が低下したが、大きな差異は生じなかった。

【0048】更に比較のために全然加熱処理を行わない試料を作成したところ、熱水中での洗浄によって強度がかなり低下してしまった。従って 100°C 以上の温度での加熱処理を行なうのが好ましい。加熱雰囲気は空気中でも不活性ガス雰囲気もしくは真空中でも良く、イオン伝導度を維持する観点からは不活性ガス雰囲気もしくは真空中で行なうことが好ましい。

【0049】【実施例 4】ポリマー成分としてポリエチノン/ポリビニルアルコール/シリカ複合電解質膜のイオン伝導度に対する
ポリマー成分の影響

試料 No.	ポリビニルアルコールに対する珪酸化合物重量比	ポリビニルアルコールに対するリン酸化合物重量比	全ポリマーに対する添加ポリマーの重量%	イオン伝導度 (S/cm)
37	0.032	0.025	PEG(400) 10%	2.4×10^{-4}
38	0.032	0.025	PVA(18,000~26,000) 50% PEG(400) 20%	5.5×10^{-4}
39	0.033	0.025	PEG(7500) 10%	1.5×10^{-3}
40	0.032	0.035	PVA(18,000~26,000) 50%	1.2×10^{-3}

【0051】表 3 中の「ポリビニルアルコールに対する珪酸化合物重量比」とは、珪酸化合物を SiO₂ として換算した重量/ポリビニルアルコール重量であり、「ポリビニルアルコールに対するリン酸化合物重量比」はリン酸化合物を P₂O₅ として換算した重量/ポリビニルアルコール重量、「全ポリマーに対する添加ポリマーの重量%」の欄の PEG (400) は平均分子量 400 のポリエチレンジリコール、PEG (7500) は平均分子量 7500 のポリエチレンジリコール、PVA (18,000~26,000) は平均分子量 18,000~26,000 のポリビニルアルコールである。

【0052】ポリエチレンジリコール (PEG) 及び低分子量ポリビニルアルコール (PVA) を添加したもの★50

* のイオン伝導度に対する加熱処理条件の影響の結果を示している。

【0046】

【表 2】

ポリビニルアルコール/シリカ複合電解質膜のイオン伝導度に対する
加熱処理条件の影響

※レングリコールあるいは低重合度のポリビニルアルコールを添加した。作成は実施例 1 と同様に行い、原料水溶液中の平均分子量 120,000~190,000 のポリビニルアルコールの一部を平均分子量 400 及び 7500 のポリエチレンジリコールあるいは平均分子量 18,000~26,000 の低分子量ポリビニルアルコールで置き換えた。中和はリン酸及び塩酸で行い、成膜後は実施例 2 の方法で 85 重量% の濃リン酸処理を施した。表 3 はポリビニルアルコール/シリカ複合電解質膜のイオン伝導度に対するポリマー成分の影響の結果を示しており、前記により得られた電解質膜の組成とイオン伝導度は表 3 中に記載してある。

【0050】

【表 3】

★は、高分子量ポリビニルアルコールのみの場合 (前記試料 N° 5) よりもイオン伝導度が向上し、いずれも 10⁻³~10⁻⁴ S/cm という高い値を示している。しかしポリエチレンジリコールの量が 50 重量% を超えると耐水性が極端に低下してしまい、熱水中での洗浄中に形状を維持することができない。また、低分子量のポリビニルアルコール量が 90 重量% を超えると、電解質膜が極めて脆くなってしまうという結果になる。

【0053】上記ポリビニルアルコールは完全なものである必要がなく、本質的にポリビニルアルコールとして機能するものであれば使用することができる。例えばヒドロキシル基の一部が他の基で置換されているもの、一部分に他のポリマーが共重合されているものもポリビニ

ルアルコールとして機能することができる。また、本発明の反応過程でポリビニルアルコールを経由すれば同様な効果が得られるので、ポリビニルアルコールの原料となるポリ酢酸ビニルなどを出発原料とすることができる。

【0054】珪酸のアルカリ金属塩は水に溶解するものであれば該アルカリ金属塩の種類とかアルカリ金属イオン、珪素、酸素の比率、含水率はどのようなものでも良く、例えば水ガラスとして知られる一般的な珪酸ナトリウムを使用することができる。

【0055】本発明における水溶液とは本質的に水が溶媒となっていることを意味しており、水分含有量よりも小量の他の溶媒成分が存在することもある。材料中にリン酸化合物、ホウ酸化合物、アルミン酸化合物を加えることによってイオン伝導性を高めることができると、これらの化合物の添加は原料水溶液中にリン酸、ホウ酸、アルミン酸のアルカリ金属塩を溶解させることによって行われる。リン酸塩としては第1、第2、第3リン酸塩の何れをも使用することができるが、第1リン酸塩は原料水溶液中に入れる時点で既に珪酸塩を中和してしまうため好ましくない。特に酸型のプロトン伝導性材料を製造する場合には、材料中に多量のリン酸化合物を導入してイオン伝導度を高めるため第3リン酸塩を選択することが良い。ホウ酸塩、アルミン酸塩についてはアルカリ金属イオンの種類とか組成などはどのようなものでも使用することができる。これらの塩は二種以上混合して添加することもできる。

【0056】原料水溶液に加える酸の種類は珪酸塩の中和が行えるものであればどのような酸でもよく、塩酸、硫酸、リン酸等が使用可能である。特に酸型のプロトン伝導性材料を製造する場合、材料中により多くのリン酸化合物を導入し、高イオン伝導性を得るには加える酸がリン酸を含んでいることが好ましい。また、添加する酸にホウ酸を含ませることによって材料中にホウ酸化合物を導入することができる。

【0057】酸による中和はpHが8以下になるまで行う。pHが8よりも高いと珪酸化合物の縮重合反応が十分に進行しないため、生成した複合化合物の耐水性が低くなる。酸によって中和された水溶液は例えば加温乾燥によって溶媒としての水を除去し、薄膜等の所望の形状に加工する。加工後の複合化合物は100℃以上の温度で加熱処理することによって珪酸化合物自体の縮重合反応やリン酸、ホウ酸、アルミン酸化合物及びポリビニルアルコールとの結合生成を促進し、強度、耐水性、高温安定性を増大することができる。加熱処理を行わない場合には、熱水中で強度が低下する等の問題が生じる。加熱処理における加熱雰囲気は空気中でも不活性ガス雰囲気または真空中でも性能差がなく、何れの加熱雰囲気も採用可能である。空気中の加熱は不活性ガス雰囲気中の加熱よりも若干イオン伝導性が低くなるが、加熱に

要する設備が簡単に得られて低コストであるという利点がある。

【0058】加熱処理工程の前段あるいは後段で、複合化合物を水などの溶媒で洗浄することにより、該複合化合物中の不要塩を除去する。固体電解質を使用した電気化学システムは何れも電極において酸化還元反応が起るが、中和過程で酸によって導入される陰イオンのうち固体電解質に固定されていない遊離のイオンが酸化還元反応に悪影響を及ぼすので、遊離のイオンである不要塩は洗浄により除去する必要がある。

【0059】 SiO_2 に換算された複合化合物中の珪酸化合物重量のポリビニルアルコール重量に対する比は0.03～3の範囲に限定する。重量比が0.03よりも低いと耐水性が低下し、熱水中で溶解したり強度が極端に低下するという問題が生じる。重量比が3よりも高くなると材料が脆くなり、加工性が低下するという問題が生じる。また、珪酸化合物の比率が増加するとイオン伝導性が低下する傾向があり、その点からは重量比は0.2以下であることが望ましい。

【0060】酸型のプロトン伝導性固体電解質を得る場合には、生成した複合化合物を酸に浸漬する処理を施すことによって材料中のプロトンサイトを完全にプロトン化し、プロトン濃度を増やすことによってイオン伝導度を高めることができる。この時に浸漬する酸が30重量%以上のリン酸を含むことによって材料中に多くのリン酸化合物を導入することができて、より効果的にイオン伝導度を高めることができる。

【0061】生成した複合化合物を酸浸漬処理する前段で一旦アルカリ溶液に浸漬する処理を施すことで酸処理の効果を高めることができる。即ち、アルカリ溶液に浸漬することにより、余分の珪酸化合物が除去されるとともに結合の開裂によって新たなプロトンサイトが生じたり、酸処理によるリン酸化合物の導入が促進されるという作用が得られる。更にエッチャング効果によって水及びリン酸化合物が導入される微細孔が生じるという利点がある。

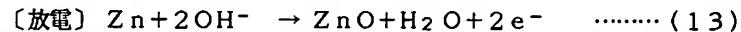
【0062】アルカリ型のプロトンあるいは水酸化物イオン伝導性固体電解質を得る場合には、生成した複合化合物をアルカリ溶液に浸漬する処理を施すことによってより完全にアルカリ型化され、イオン伝導度を高めることができる。

【0063】上記酸あるいはアルカリ浸漬する処理は必ずしも水溶液である必要はない。酸型のプロトン伝導性固体電解質はイオン伝導性が複合化合物中のリン酸化合物量に依存し、 P_2O_5 換算のリン酸化合物重量のポリビニルアルコール重量に対する比を0.035以上にすることによって高いイオン伝導性が得られる。

【0064】また、ポリビニルアルコールが平均分子量26,000以下の低分子量のものを含む場合には高いイオン伝導度を得ることができる。但し平均重合度が2

6,000以下のものを90重量%よりも多く含むと、複合化合物の柔軟性が低くなり、脆くなってしまうという問題が生じる。更にポリマー成分の一部がポリエチレングリコールを含む場合にも高いイオン伝導度を得ることが可能であるが、ポリエチレングリコール含有量が50重量%を超えると十分な耐水性を維持することができない。

【0065】本発明により得られた高イオン伝導性固体電解質は化合物中のプロトンサイトをアルカリ金属イオンにすることによって容易にアルカリ型にすることができるとともにアルカリ型においても高いプロトンあるいは水酸化物イオン伝導性を示す。また、アルカリ型にすることによって電極その他のシステム構成材料としてニッケルなど比較的安価な素材を用いることが可能とな*

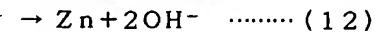


【0067】ニッケル亜鉛電池は亜鉛が2価であるため高い貯蔵エネルギー密度を持つが、酸化亜鉛がアルカリ電解液に溶解しやすく、電極から亜鉛イオンが溶出したり、溶出した亜鉛イオンが充電時に還元される際に針状金属亜鉛（デンドライト）が生成し、これがセパレーターを貫通して短絡を引き起こすという問題がある。更に亜鉛の酸化還元電位が水素よりも低いため、充電状態での放置中に亜鉛が水によって酸化されて自己放電を起こしやすく、また充電時に亜鉛極から水素を発生して充電効率が低下する等の難点があり、特に液性の電解質を用いた電池の実用化が難しいという問題があるが、本発明の高イオン伝導性固体電解質を用いると金属イオンの溶解が抑制され、僅かに溶解しても金属イオンが電極から拡散していく速度が遅いため、金属のデンドライトが生成する可能性は低く、仮にデンドライトが生じても固体電解質自体が負極から正極への貫通を防ぐことができる。更に固体電解質中の水は反応性に乏しく、水素よりも酸化還元電位の低い金属に対しても自己放電の問題が起これにくくなり、金属の還元反応と競合する水の電気分解、即ちプロトンの還元反応も起これにくいため、充電効率も改善される。上記金属イオンの溶解と拡散の抑制作用、デンドライトの生成防止作用は一次電池あるいはニッケル水素電池に対しても同様な作用効果を及ぼすことができる。更に正極として空気極を用いた空気亜鉛電池に上記と同様なメリットがあり、酸素の亜鉛極への拡散が抑制されて容易に充電可能な電池が得られる。

【0068】2価以上の金属は亜鉛以外にも銅、コバルト、鉄、マンガン、クロム、バナジウム、錫、モリブデン、ニオブ、タンクステン、珪素、ホウ素、アルミニウム等多数存在するので、本発明にかかる電解質の適用によって上記金属を用いた二次電池の実用化が可能となる。

【0069】ニッケル水素電池などアルカリ二次電池では、従来多孔性セパレーターに染みこませたアルカリ電解※50

*り、システム全体の低コスト化をはかることができる。【0066】更にアルカリ型にすることによって一次電池、二次電池への応用が可能であり、従来のアルカリ電解液を本発明の電解質材料にすることで漏液の惧れをなくすことができる。このアルカリ型固体電解質を使用することで従来から実用化が困難であった二次電池、例えば2価以上の多価金属を負極に用いたような高エネルギー密度電池の実用化をも可能にする。例えば負極に酸化亜鉛、正極にニッケル水素電池と同じ水酸化物ニッケルを用いたニッケル亜鉛電池を例に挙げることができる。ニッケル亜鉛電池は、下記の(12)式(13)式に示すように負極では充電時に酸化亜鉛が還元されて金属亜鉛となり、放電時には逆に亜鉛が電気化学的に酸化されて酸化亜鉛に戻る。



※液が使用されているが、本発明にかかる電解質は電解液とセパレーターとの両方の機能を兼ね備えているので、電解液が不要となるかあるいはその量を軽減することができるとなり、その分だけ電池のエネルギー密度を向上させることができる。また、多孔性のセパレーターとは異なつて薄膜にしても短絡を防止することができるので、薄膜型で表面積が大きい電極を使用することができる。

【0070】本発明の固体電解質は安価な原料を使用しており、簡単な水溶液プロセスを基本としているため、既存のパーカルオロスルホン酸系電解質よりも大幅に安価である。更に無機固体材料とは異なつて柔軟性があるため、薄膜加工がし易い。従来試みられているポリエチレンオキシドと珪素化合物の複合化を選択した場合は、本発明の方法を適用しても耐熱性のある複合化合物を作製することができず、ゾルゲル製法のようなコストの高い方法を用いる必要がある。しかし本発明のようにポリビニルアルコールを選択することにより、製造が容易で低コストの水溶液製法が適用可能である。

【0071】本発明にかかる固体電解質はプロトン伝導性であることにより、従来のパーカルオロスルホン酸系イオン交換膜と同様に燃料電池、スチームポンプ、除湿機、空調機器、エレクトロクロミックデバイス、電気分解型水素生成装置、電解過酸化水素製造装置、湿度センサ、水素センサに応用することができる。この固体電解質材料はアルカリ型でも高いイオン伝導性を示すため、一次電池、二次電池、光スイッチシステム等の電気化学システムあるいは多価金属を用いた新たな電池システムに適用することができる。

【0072】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明によればポリビニルアルコールの共存する水溶液中で珪酸塩の酸による中和反応を行い、溶媒の水を除去した後、不要塩を除去して複合化合物を作成することが大きな特徴となっており、吸水性と耐水性を両立させた有機無機複

合化合物を水溶液による製法で容易に作成することができるため、低価格な高イオン伝導性固体電解質と、該高イオン伝導性固体電解質を用いた電気化学システムを提供することができる。

【0073】特に珪酸塩水溶液の中和反応だけならば単なるシリカゲルの一般的製法に一致して該シリカの縮重合反応が起きるだけであるが、ポリビニルアルコールが共存することによってポリビニルアルコールとシリカとのミクロレベルでの絡み合いにより複合化され、このシリカの縮重合反応が加熱によって促進されて強固な複合化合物が得られる。しかも単独のポリビニルアルコールは热水に溶解するにも関わらず複合化合物は珪酸化合物との強固な絡み合いにより热水に溶解せず、高温湿潤環境下でも安定に物性を保つことが可能であり、かつ、ポリビニルアルコールと珪酸化合物はともに高親水性であるため、複合化合物は耐水性であるにも関わらず多量の水分を吸収することができて高いイオン伝導性を付与することができる。よって、珪酸化合物とポリビニルアルコールの複合化合物に内包された内包水がプロトンあるいは水酸化物イオンの高速拡散の媒体となるのである。

【0074】また、珪酸塩とポリビニルアルコールでなる原料水溶液にリン酸塩、ホウ酸塩、アルミニン酸化合物などを共存させておくか、あるいは原料水溶液に加える

酸の成分としてリジ酸、ホウ酸を加えておくことにより、リン酸化合物、ホウ酸化合物アルミニン酸化合物も容易に複合化させることができる。同様に原料水溶液に異種高分子のポリエチレングリコールを共存させておくことにより、容易に複合化させることもでき、これら第3、第4の成分を複合化させることによって特性を改善することができる。また、ポリマー成分への低分子量ポリビニルアルコール又はポリエチレングリコールの添加に伴ってポリマーの分子運動を活発化させたり不規則性を増大してイオンの拡散が促進されたり、リン酸化合物等の添加化合物の結合サイトが増加してイオン伝導性を高めることができる。

【0075】本発明の高イオン伝導性固体電解質は、燃料電池、スチームポンプ、除湿機、空調機器、エレクトロクロミックデバイス、電気分解型水素生成装置、電解過酸化水素製造装置、湿度センサ、水素センサ、一次電池、二次電池、光スイッチシステムあるいは多価金属を用いた新たな電池システム等の各種の電気化学システムに応用可能であり、これら電気化学システムの低価格化に寄与することができる。更に電解質材料をアルカリ型にすることにより、上記電気化学システムに用いる電極等の周辺部材の素材としても低価格のものを使用することができる。

【手続補正書】

【提出日】平成13年10月26日(2001.10.26)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項4

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項4】 原料水溶液がリン酸、ホウ酸、アルミニン酸から選択された少なくとも1種類のアルカリ金属塩を含み、生成した複合化合物がリン酸化合物、ホウ酸化合物、アルミニン酸化合物の少なくとも1種類の化合物を含む請求項2又は3に記載の高イオン伝導性固体電解質。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】原料水溶液はリン酸、ホウ酸、アルミニン酸から選択された少なくとも1種類のアルカリ金属塩を含み、生成した複合化合物がリン酸化合物、ホウ酸化合物、アルミニン酸化合物の少なくとも1種類の化合物を含んでいる。そして珪酸化合物を SiO_2 として換算した重量/ポリビニルアルコール重量比が0.03~3の間にあり、 P_2O_5 として換算したリン酸化合物重量のポリビニルアルコールに対する重量比を0.035以上にしてある。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

H01M 8/02

10/26

識別記号

F I

H01M 8/02

10/26

マーク(参考)

P 5H028

F ターム(参考) 2K001 BB30 CA35
4J002 BE021 DE147 DH047 DJ006
DJ016 DK007 GQ02
5G301 CA30 CD01
5H024 BB01 BB03 BB07 BB11 FF00
FF07 FF22 GG04 HH02 HH08
HH11
5H026 AA06 BB01 BB03 BB10 CX05
EE12 EE18 HH00 HH05 HH08
5H028 AA06 BB02 BB05 BB06 BB10
EE05 EE06 EE08 FF09 HH02
HH03 HH08

WEST Search History

[Hide Items](#) [Restore](#) [Clear](#) [Cancel](#)

DATE: Sunday, April 01, 2007

Hide?	<u>Set</u>	<u>Name</u>	<u>Query</u>	<u>Hit Count</u>
			<i>DB=USPT; PLUR=YES; OP=OR</i>	
<input type="checkbox"/>	L10	6838210		2
			<i>DB=PGPB; PLUR=YES; OP=OR</i>	
<input type="checkbox"/>	L9	6838210		0
			electrolyte and ((polyvinylalcohol or (polyvinyl adj alcohol) or PVA) and ((silicic or silicon or	
<input type="checkbox"/>	L8		tungstic or tungston or molybdic or molybdenum or stannic or iron or zirconic or zirconium) adj acid)).clm.	8
			<i>DB=EPAB; PLUR=YES; OP=OR</i>	
			electrolyte and ((polyvinylalcohol or (polyvinyl adj alcohol) or PVA) and ((silicic or silicon or	
<input type="checkbox"/>	L7		tungstic or tungston or molybdic or molybdenum or stannic or iron or zirconic or zirconium) adj acid))	0
			<i>DB=DWPI; PLUR=YES; OP=OR</i>	
			electrolyte and ((polyvinylalcohol or (polyvinyl adj alcohol) or PVA) and ((silicic or silicon or	
<input type="checkbox"/>	L6		tungstic or tungston or molybdic or molybdenum or stannic or iron or zirconic or zirconium) adj acid))	13
			<i>DB=JPAB; PLUR=YES; OP=OR</i>	
			electrolyte and ((polyvinylalcohol or (polyvinyl adj alcohol) or PVA) and ((silicic or silicon or	
<input type="checkbox"/>	L5		tungstic or tungston or molybdic or molybdenum or stannic or iron or zirconic or zirconium) adj acid))	6
			electrolyte and ((polyvinylalcohol or (polyvinyl adj alcohol) or PVA) and ((silicic or silicon or	
<input type="checkbox"/>	L4		tungstic or tungston or molybdic or molybdenum or stannic or iron or zirconic or zirconium) adj acid)).clm.	0
			<i>DB=DWPI; PLUR=YES; OP=OR</i>	
<input type="checkbox"/>	L3	2002035832		2
			<i>DB=USPT; PLUR=YES; OP=OR</i>	
			electrolyte and ((polyvinylalcohol or (polyvinyl adj alcohol) or PVA) and ((silicic or silicon or	
<input type="checkbox"/>	L2		tungstic or tungston or molybdic or molybdenum or stannic or iron or zirconic or zirconium) adj acid)).clm.	9
			electrolyte and ((polyvinylalcohol or (polyvinyl adj alcohol) or PVA) and ((silicic or silicon or	
<input type="checkbox"/>	L1		tungstic or tungston or molybdic or molybdenum or stannic or iron or zirconic or zirconium) adj acid))	406

END OF SEARCH HISTORY